

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008396960 **Image available**

WPI Acc No: 1990-283961/199038

XRAM Acc No: C90-122568

XRPX Acc No: N90-218972

New electro-luminescent element - with organic electroluminescent material and fluorescent material

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

Inventor: HOSOKAWA C; KUSUMOTO T; TOKAILIN H; KUSUMOTO K; KUSOMOTO T

Number of Countries: 011 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 387715	A	19900919	EP 90104505	A	19900309	199038	B
JP 3033183	A	19910213	JP 9013712	A	19900125	199113	
JP 3152897	A	19910628	JP 89289907	A	19891109	199132	
US 5126214	A	19920630	US 90488702	A	19900305	199229	
EP 387715	B1	19960214	EP 90104505	A	19900309	199611	
DE 69025348	E	19960328	DE 625348	A	19900309	199618	
			EP 90104505	A	19900309		
JP 2790353	B2	19980827	JP 9013712	A	19900125	199839	

Priority Applications (No Type Date): JP 89289907 A 19891109; JP 8960665 A 19890315; JP 9013712 A 19900125

Cited Patents: 2. Jnl. Ref; A3...9129; DE 2938132; DE 3408028; EP 281381; EP 319881; JP 1254791; NoSR.Pub; JP 1254791

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 387715	A	33			
-----------	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

US 5126214	A	28	H01J-001/62		
------------	---	----	-------------	--	--

EP 387715	B1	E	30	C09K-011/06	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

DE 69025348	E		C09K-011/06	Based on patent EP 387715	
-------------	---	--	-------------	---------------------------	--

JP 2790353	B2	12	C09K-011/06	Previous Publ. patent JP 3033183	
------------	----	----	-------------	----------------------------------	--

Abstract (Basic): EP 387715 A

Element comprises an organic electroluminescent material (ELM), pref. emitting near UV and/or blue light and a fluorescent material (FM) or materials which absorb(s) light emitted by the ELM and emits visible light.

The element comprises an assembly contg. ELM laminated to an assembly contg. FM. The ELM assembly is horizontally in line with the fluorescent FM assembly. The ELM is of formula (I) or (II). In formulae R1 to R10 = same or different H, 1-6C alkyl or alkoxy, OH, CO, NH2, CN etc. R1 is R10 may form opt. substd. satd. 5 or 6 membered rings. n = integer 2 to 5. The ELM comprises (I) or (II) sandwiched between 2

electrodes, at least one being transparent or semi-transparent. The element also has a hole-injection layer. The FM(s) is/are a stilbene, coumarine, cyanine, pyridene, xanthene or oxadine dye.

ADVANTAGE - The element emits visible light and can be constructed so as to emit white light. (33pp Dwg. No. 0/0)

Title Terms: NEW; ELECTRO; LUMINESCENT; ELEMENT; ORGANIC;
ELECTROLUMINESCENT; MATERIAL; FLUORESCENT; MATERIAL

Derwent Class: E14; E24; L03; U14

International Patent Class (Main): C09K-011/06; H01J-001/62

International Patent Class (Additional): H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAP10
(c) 2003 JPO & JAP10. All rts. reserv.

03489997 **Image available**
ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

PUB. NO.: 03-152897 [JP 3152897 A]
PUBLISHED: June 28, 1991 (19910628)
INVENTOR(s): SHOJI HIROSHI
KUSUMOTO TADASHI
HOSOKAWA CHISHIO
APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 01-289907 [JP 89289907]
FILED: November 09, 1989 (19891109)
INTL CLASS: [5] H05B-033/14; C09K-011/06
JAP10 CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC
CHEMISTRY -- Other)
JOURNAL: Section: E, Section No. 1116, Vol. 15, No. 383, Pg. 11,
September 27, 1991 (19910927)

ABSTRACT

PURPOSE: To easily manufacture an EL element employable as blue or red and white luminous elements at a low cost by combining an organic electroluminescence(EL) material and a wavelength convertible phosphor material.

CONSTITUTION: As luminous materials, a compound represented by a formula I for obtaining violet excitation light from an ultraviolet region, and a compound represented by formulae II or III for obtaining a blue or blue-green excitation light are used. A luminous layer including these luminous materials are formed in order in an anode, a hole injection transportation layer, a luminous layer, an electron injection transportation layer and a cathode (the transportation layers may be omitted), obtaining an organic EL material. A phosphor material is a film capable of absorbing light emitted from the luminous layer and converting a wavelength, and with stilbene or coumalin pigment having a strong phosphor in a solid state dispersed into adhesive resin. The luminous material and phosphor material are laminated or laid in parallel on a transparent support board, or one of the materials is dispersed inside, thus obtaining an element.

?

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

9464711

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 387715 A2 19900919 <No. of Patents: 010>

ELECTROLUMINESCENT ELEMENT (English; French; German)

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO (JP)

Author (Inventor): TOKAILIN HIROSHI C O IDEMITSU (JP); HOSOKAWA CHISHIO C O IDEMITSU (JP); KUSUMOTO TADASHI C O IDEMITSU (JP)

Designated States : (National) BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL; SE

IPC: *H05B-033/14; C09K-011/06

Derwent WPI Acc No: C 90-283961

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
DE 69025348	C0	19960328	DE 69025348	A	19900309
DE 69025348	T2	19960613	DE 69025348	A	19900309
EP 387715	A2	19900919	EP 90104505	A	19900309 (BASIC)
EP 387715	A3	19910717	EP 90104505	A	19900309
EP 387715	B1	19960214	EP 90104505	A	19900309
JP 3033183	A2	19910213	JP 9013712	A	19900125
JP 3152897	A2	19910628	JP 89289907	A	19891109
JP 2790353	B2	19980827	JP 9013712	A	19900125
JP 2795932	B2	19980910	JP 89289907	A	19891109
US 5126214	A	19920630	US 488702	A	19900305

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8960665 A 19890315

JP 89289907 A 19891109

JP 8960665 A1 19890315

ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Patent number: JP3152897

Publication date: 1991-06-28

Inventor: SHOJI HIROSHI;
others: 02

Applicant: IDEMITSU
KOSAN CO LTD

Classification:

- **international:** H05B33/14;
C09K11/06

- **european:**

Application number: JP19890289907
19891109

Priority number(s):

Abstract of JP3152897

PURPOSE: To easily manufacture an EL element employable as blue or red and white luminous elements at a low cost by combining an organic electroluminescence(EL) material and a wavelength convertible phosphor material.

CONSTITUTION: As luminous materials, a compound represented by a formula I for obtaining violet excitation light from an ultraviolet region, and a compound represented by formulae II or III for obtaining a blue or blue-green excitation light are used. A luminous layer including these luminous materials are formed in order in an anode, a hole injection transportation layer, a luminous layer, an electron injection transportation layer and a cathode (the transportation layers may be omitted), obtaining an organic EL material. A phosphor material is a film capable of absorbing light emitted from the luminous layer and converting a wavelength, and with stilbene or coumalin pigment having a strong phosphor in a solid state dispersed into adhesive resin. The luminous material and phosphor material are laminated or laid in parallel on a transparent support board, or one of the materials is dispersed inside, thus obtaining an element.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-152897

⑬ Int. Cl.⁵
H 05 B 33/14
C 08 K 11/06識別記号
H 05 B 33/14
C 08 K 11/06厅内整理番号
6649-3K
Z 7043-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全16頁)

⑮ 発明の名称 エレクトロルミネッセンス素子

⑯ 特 願 平1-289907

⑰ 出願 平1(1989)11月9日

⑱ 発明者 東海林 弘 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑲ 発明者 桶本 正 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑳ 発明者 細川 地潮 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

㉑ 出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

㉒ 代理人 弁理士 大谷 保

明 本 題

1. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び該エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し可視光の蛍光を発光する蛍光材料部を有するエレクトロルミネッセンス素子。

(2) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が近紫外発光をするものであり、蛍光材料部がその発光を吸収し青色から赤色までの可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(3) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が青色発光をするものであり、蛍光材料部がその発光を吸収し青色から赤色までの可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(4) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が近紫外あるいは青色発光をするものであり、蛍光材

料部がその発光を吸収し可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(5) 蛍光材料部が複数の蛍光材料からなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(6) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を複層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(7) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を並列に複層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは比較的安価で容易に作製でき、波長範囲が広く青色から赤色までの可視光が得られるエレクトロルミネッセンス素子に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

エレクトロルミネッセンス素子(以下Eし素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全回復素子であるため耐衝撃性に優れるという

特徴を有しており、現在、熱線、有機化合物を発光層に用いた様々なEL電子が提案され、実用化が試みられている。また、電場発光とそれを駆起光として用いる蛍光材料とを併用した構成の発光電子が提案されており、下記の如き技術が開発されている。

例えば、特開昭60-25195号公報、同60-170194号公報、同61-51796号公報には、青緑色に発光する無機EJ材料(例えばZnS: CuCl, ZnS: CuMn等)とローダミン系の蛍光色素との混合物を発光層として用い、白色発光を得るEL電子が提案されている。これらの提案によると、EL材料と蛍光色素を混合しているため、変換光を発生する蛍光材料の交換が容易にできないという問題がある。また常に励起光としての青緑色のEL発光が混ざるため、色が白色化し、色変換装置としては不適当である。また、色度的に純粋な白色を得られない等の問題がある。

また特開昭60-220597号公報には、交

特開平3-152897(2)

無機界を印加してピーク波長460～520nmの範囲で発光する電界発光蛍光体(例えばZnS: CuCl系の無機EJ材料)とピーク波長590～610nmの範囲で発光する波長変換蛍光体(具体的にクマリン、ローダミン系化合物)とを併用したもののが提案されている。この提案では、両者を混合して单一の発光層とするもの、両者を接觸して期、陰電極間に介在するもの、あるいは全くEJ電子構成の外部に波長変換体を構成したものの三種類について言及している。しかし、この技術では、EJ電子として交流電界印加型の無機材料を用いており、波長範囲が既定されているため発光色を多彩に変化させることができなかった。さらに欧特許公報0281381号公報によれば、8-ヒドロキシキノリンなどの有機EJ材料をホスト物質(host material)と、クマリン系化合物等の波長変換蛍光材料をゲスト物質(guest material)として、両者から形成された発光層を正孔注入層の上に構成する構成である。有機EJ材料から成る発光層に微量(1モル%以下程度)の

- 3 -

蛍光材料をドープすることにより赤から緑色にかけての高輝度発光を得ている。この発明では、波長変換装置もただ単にホストの発光をゲストが吸収し発光すると言うものではなく、ホスト物質からゲスト物質へのエネルギー移動の結果(J. Appl. Phys., 65, 3610(1989))である。この機構によると確かに高い発光効率が得られているが、ホスト物質の発光波長が緑色のため、得られる発光波長は赤色から緑色の長波長光に限られている。また、ゲスト物質をホスト物質中へ強く微細ドープしなければならぬので、発光層作製がむずかしく、またゲスト物質を交換することが困難なため、変換色を容易に変えられないという欠点がある。また、エネルギー移動を用いるためホストとゲストは密着している(キスト中にゲストを分散する)必要があるなどの問題があった。

また、特開昭57-51781号公報(特公昭64-7535号公報)では、有機EJ電子において発光部が2つの発光体を有し、その第二発光体が第一発光体から放射される光の波長を変化

- 4 -

させることが可能なものが提案されている。

具体的に開示された例によれば、第一発光体としては、テトラフェニルブタジエンのポリスチレン分散膜、第二発光体としては、ペリレン系化合物の蒸着膜を用いている。第一発光体だけでは、ピーク波長467nmの青色発光であるが、これに第二発光体を付与することにより、発光波長がピーク810nmの近赤外光へシフトさせている。しかし、変換光が可視光でなく、また第二発光体は第一発光体からの励起状態のエネルギー移動により発光している。したがって、第一及び第二発光体の距離を1000Å程度と高くして第二発光体を密着させることが必要である。さらに、発光材料層を交換し発光色を変えることが不可能である等の問題があった。

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記の従来の技術の問題点を解決し、また青色ないし赤色の発光を得、さらに白色発光電子として使用できるEJ電子を開発すべく観察研究を重ねた。その結果、有機EJ

- 5 -

-616-

- 6 -

し材料と被覆変換光材料を組み合わせることによって、上記目的が達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち、本発明は有機エレクトロルミネッセンス材料部(以下、有機エレクトロルミネッセンス部と記す)及び樹エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し可視光の蛍光を発光する蛍光材料部を有するエレクトロルミネッセンス素子(以下、素子)を提供するものである。

本発明の有機EL材料部における発光材料は、有機化合物であり、具体的には所望する色調により次ののような化合物が挙げられる。

特開平 3-152897(3)

(1) 紫外域から紫色の励起光を得る場合

下記の一覧式(1)で表される化合物が挙げられる。



一般式(1)において

Xは を示す。

ここで α は 2, 3, 4 あるいは 5 である。また、

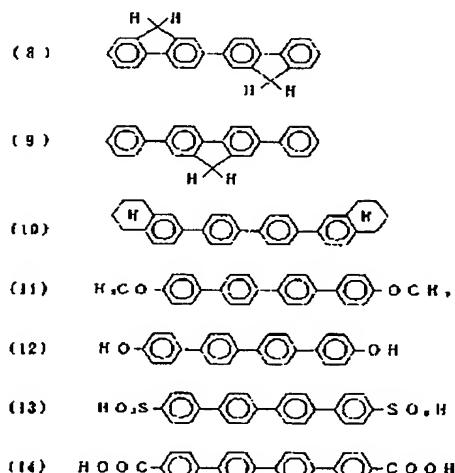
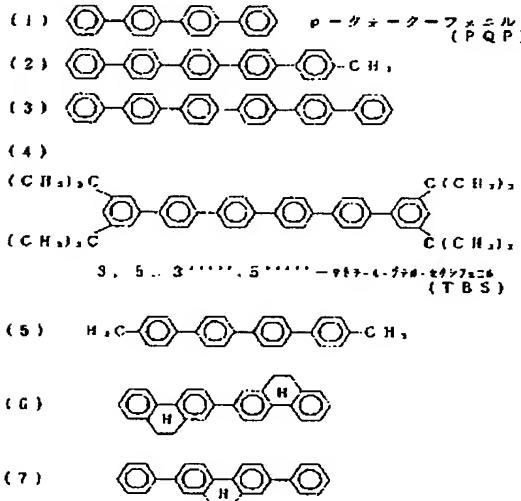
Yは または を示す。

上記化合物のフェニル基、フェニレン基、ナフチル基は炭素数1-4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基あるいはジフェニルアミノ基等が当該または類似置換したものであってもよい。また、これらは互に結合し、鉛和5員環、6員環を形成してもよい。また、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基はバラ彗で結合したものが、結合性が強く平面性を保つ環の形成のために好

- 7 -

- 8 -

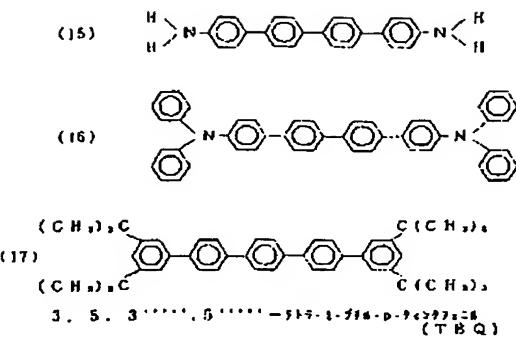
ましい。具体的には以下の化合物である。



- 9 -

—617—

- 10 -



時に、ヨークモーターフェニル誘導体、ヨークイ

ンクフェニル誘導体が好ましい。

例青色あるいは青緑色の励起光を得る場合
以下のスチルベン系化合物及びクマリン系化合物
物が挙げられる。また欧洲特許公開0281381
等に記載する化合物等を用いてよい。

特開平 3-152897(4)

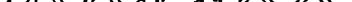
(ア) 一般式 (II) で表されるスチルベン系化合物。

(式中 X' , X'' , X''' は、 $-C=C-$ あるいは を示す。)

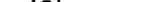
(1) 

(2)  -C₆H₄- = C₆H₄- 

(3) 



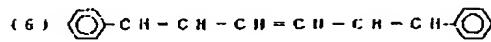
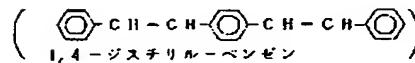
 トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン

(4)  -CH₂-CH₂-CH=CH--

(5) (4-phenyl-1-phenylbuta-1,3-diene)

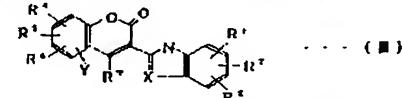
- 11 -

- 12



フェニレン基はオルト位、メタ位、パラ位のいずれで結合してもよいが、一般には、結晶性が向上するためにはパラ位で結合したものが好ましい。

(イ) 一般式 (Ⅲ) で表されるクマリン系化合物

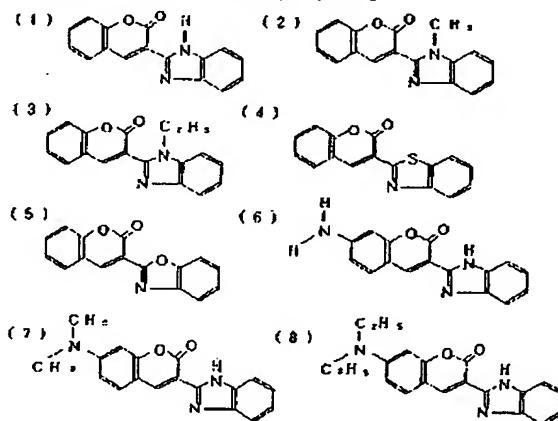


(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は各々に水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 R^7 は水素原子、素數 1 ～ 4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 X は $-S-$ 、 $-N-$ 、 $-N-$ を示し、
 $\begin{array}{c} | \\ R^8 \\ | \\ H \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ N \\ | \\ C \\ | \\ H \end{array}$ 、
 水素原子または $-N\begin{array}{c} R^9 \\ | \\ - \end{array}$ を示す。

B⁺ B⁻ 位多々本電子原子 五重化系 五重化系

あるいはフェニル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 は互いに結合し、既知6回環を形成してもよい。さらに R^1 、 R^2 、 R^3 は互いに結合し、既知6回環を形成してもよい。)

具体的には以下の化合物が挙げられる。

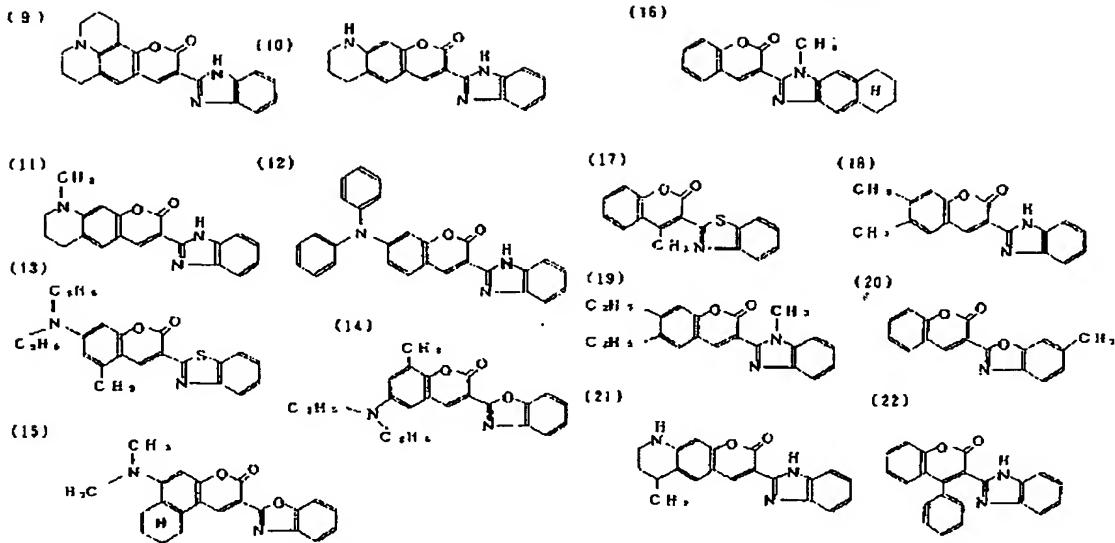


- 13 -

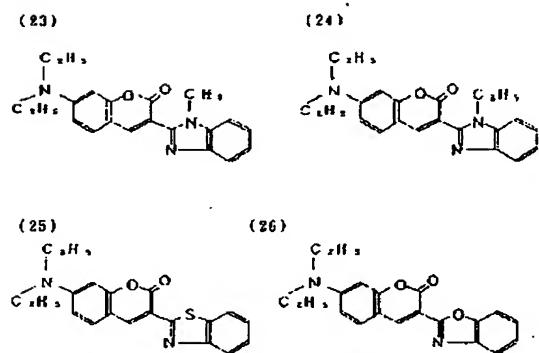
—618—

- 14 -

特開平 3-152897(5)



- 15 -



本発明の電極素子において、上記有機EL材料部は、上記の発光材料を含む発光層を有する構造であればよい。その膜厚は、特に制限はなく適宜状況に応じて選定すればよいが、通常は5 nm～5 μm程度とすればよい。また、本発明の有機EL材料部の構成は各種の無機があるが、基本的には二つの電極(陽極と陰極)間に、上記発光層を挟持した構成として、これに必要に応じて他層を

- 16 -

介在させればよい。具体的には、(1)陽極/発光層/陰極、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、陰極板/正孔注入物送層/発光層/電子注入物送層/陰極などの構成がある。なお、これらのビリ材料部は、支持基板上に形成することが好ましい。

また、各種のフィルター層を設けることもできる。

本発明のEL材料部における発光層は、以下の三つの機能を併せ持つものである。即ち、①注入機能

電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入物送層より電子を注入することができる機能

②輸送機能

注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

③発光機能

電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

但し、正孔の注入されやすさと電子の注入され

- 17 -

-619-

- 18 -

特開平 3-152897(6)

やすさに違いがあつてもよく、また正孔と電子の移動度で変わされる輸送度に大小があつてもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

上記の発光材料(発光層)は電子、正孔の輸送機能もすぐれている。さらに固体状態の発光性が強いため、再結合時に形成された上記化合物、その全合体または結晶等の離散状態を元に復換する能力が大きい。

本発明のEJし電子において使用できる基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充當される。また、電極(陽極、陰極)としては、金、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、銅、銀などの金属、これらの合金、混合物、特開昭63-295695号公報に開示されている合金または混合物電極、インジウムチオキサイド(酸化インジウムと酸化錫の混合酸化物:ITO)、SnO₂、ZnO等の透明電極等が挙げられる。これらの中では電子の駆動電圧を低くできるため、特開昭63-295695

号公報に開示されている合金または混合物電極、ITO、SnO₂、ZnO等の透明電極等が好ましい。なお陽極には、仕事面積の大きい金属または電気伝導性化合物が好適であり、また陰極には、仕事面積の小さい金属または電気伝導性化合物が好適である。これらの電極は、少なくとも一方が透明あるいは半透明であると、発光を透過し取り出す特徴が良いため好ましい。

前述した(I)陽極/発光層/陰極よりなる構成の有機EJ材料部(EJ電子部)を作成するには、例えば次の如き手順にしたがえればよい。即ち、まず、基板上に電極を蒸着もしくはスパッタ法にて形成する。この際、諸段の電極の膜厚は、一般に10 nm~1 μm、特に200 nm以下が、発光の透過率を高める上で好ましい。次に、この電極の上に発光材料を、液滴状に形成して発光層とする。発光材料の液膜化方法は、スピンドル、キャスト、蒸着法等があるが、均一な膜が得やすいこと、及びピンホールが生成しないことから、とりわけ蒸着法が好ましい。発光材料の液膜化に際して基

- 19 -

板法を採用する場合、その蒸着の条件は依附する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする分子構造、会合錯体等により異なり、特に定めることは出来ないが、例えばポート加熱温度500~400°C、真空度10⁻²~10⁻⁴Pa、蒸着速度0.01~5.0 nm/秒、基板温度-50~+300°Cの範囲で膜厚5 nm~5 μmとなるように選定すればよい。特にポート加熱温度は化合物が分解しない温度にすることが好ましい。この液膜形成後、封閉電極を蒸着法やスパッタ法にて膜厚50~200 nmで形成すれば、EJ電子として作用する有機EJし材料部が作製される。

また、(II)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極の構成の有機EJ材料部を作製するには、まず電極を上記(I)のEJし材料部と同様に形成し、その後、正孔注入材料(正孔伝導化合物)を電極上に蒸着法で液膜化して正孔注入輸送層を形成する。この際の蒸着条件は、前記発光材料の液膜形成の蒸着条件に併じればよい。その後は上記(I)のEJし材料部を作成する場合と同様に、発光材料の液膜形成及

- 20 -

び対向電極の形成を行えば、所望する上記の構成の有機EJし材料部が作製される。なお、この際の構成のEJし電子において、正孔注入輸送層と発光層の作成順序を逆にし、電極/発光層/正孔注入輸送層/電極の順に作製することも可能である。

さらに、(III)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極の構成の石綿EJし材料部を作成するには、まず電極を上記(I)のEJし材料部と同様に形成し、その後、正孔注入輸送層を上記(II)のEJし材料部と同様に形成し、その上から上記(I)のEJし材料部を作製する場合と同様に、発光材料の液膜を形成する。しかる後に、電子注入材料(電子伝導化合物)を蒸着法にて液膜化することにより、発光層上に電子注入輸送層を形成し、最後に上記(II)のEJし材料部を作製する場合と同様に、封閉電極を形成すれば、目的とする上記の構成のEJし材料部が作成される。ここで、正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層の順序を、電子注入輸送層/発光層/正孔注入輸送層に変えて、電極/電子注入輸送層/発光層/正孔注入輸送層/電

- 21 -

-620-

- 22 -

種の層に行削してもよい。

なお、本発明のビシ電子では、正孔注入輸送層や電子注入輸送層は必ずしも必要ではないか、これらの層があると、発光性能が一段と向上する。ここで、正孔注入輸送層(正孔注入層)は、正孔伝達化合物(正孔注入材料)よりなり、陽極より注入された正孔を、発光層に伝達する機能を持つ。この層をビシ電子の陽極と発光層間に挟むことにより低電圧でより多くの正孔が発光層に注入され、電子の速度は向上する。

ここで用いられる正孔注入輸送層の正孔伝達化合物は、電場を与えた二層の荷電間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達することができる化合物である。正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。さらに、陰極や電子注入輸送層から発光層に注入された電子は、発光層と正孔層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面附近に蓄積され発光効率が向上する。ここで軽

特開平 3-152897(7)

ましい正孔伝達化合物は、10⁴~10⁵ボルト/cmの電場を与えた電極間に層が配置された場合、少なくとも: 0.1cm/ボルト・秒の正孔移動度をもつ。使って好ましい例としては、元導電材料において正孔の電荷輸送材として用いられている各種化合物があげられる。

このような電荷輸送材として以下のような例があげられる。

- ①米国特許第3112197号明細書等に記載されているトリアゾール誘導体、
- ②米国特許第3189447号明細書等に記載されているオキサジアゾール誘導体、
- ③特公昭37-16096号公報等に記載されているイミダゾール誘導体、
- ④米国特許第3615402号、同3820989号、同3542544号明細書や特公昭45-556号、同51-10983号公報さらには特開昭51-93224号、同55-17105号、同56-4148号、同56-106667号、同55-156953号、同56-36666号

- 2 3 -

公報等に記載されているポリアリールアルカン誘導体、
 ⑤米国特許第3180729号、同4270146号明細書や特研昭55-88064号、同55-88365号、同49-105637号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載されているビラゾリン誘導体およびビラゾロン誘導体、
 ⑥米国特許第3615404号明細書や特公昭61-10105号、同46-9712号、同47-25336号公報さらには特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-110925号公報等に記載されているフェニレンジアミン誘導体、
 ⑦米国特許第3567450号、同3180703号、同3240597号、同3658520号、同4232103号、同4125961号、同4012376号明細書や特公昭49-35702

- 2 4 -

号、同39-27577号公報さらには特開昭55-144250号、同56-119132号、同56-22437号公報、西松特許第1110518号明細書等に記載されているアリールアミン誘導体、
 ⑧米国特許第3526501号明細書等に記載されているアミノ置換カルコン誘導体、
 ⑨米国特許第3257203号明細書等に記載されているオキサゾール誘導体、
 ⑩特開昭56-46234号公報等に記載されているスチリルアントラセン誘導体、
 ⑪特開昭54-110837号公報等に記載されているフルオレノン誘導体、
 ⑫米国特許第3717462号明細書や特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-85495号、同57-11350号、同57-146749号公報等に記載されているヒ

- 2 5 -

-621-

- 2 6 -

特開平 3-152897(8)

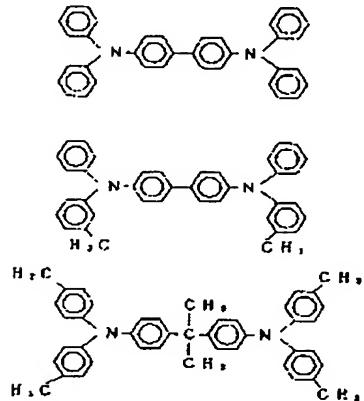
ドラゾン誘導体、
④特開昭 61-210363 号、同 61-228451 号、同 61-22255 号、同 62-41645 号、同 62-36674 号、同 62-10652 号、同 62-30255 号、同 60-93445 号、同 60-94462 号、同 60-174749 号、同 60-175052 号公報等に記載されているスチルベン誘導体などを列挙することができる。

さらに特によい例としては、特開昭 63-295695 号公報に開示されているホール輸送層としての化合物(芳香族三級アミン)や正孔注入層としての化合物(ポルフィリン化合物)をあげることができる。

さらに特に正孔注入化合物として特によい例は、特開昭 53-27033 号公報、同 54-58445 号公報、同 54-149634 号公報、同 54-64299 号公報、同 55-144250 号公報、同 55-119132 号公報、同 61-295558 号公

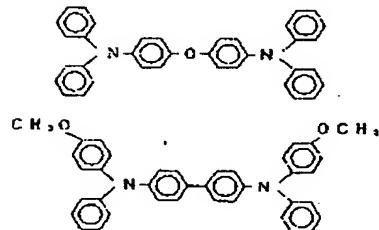
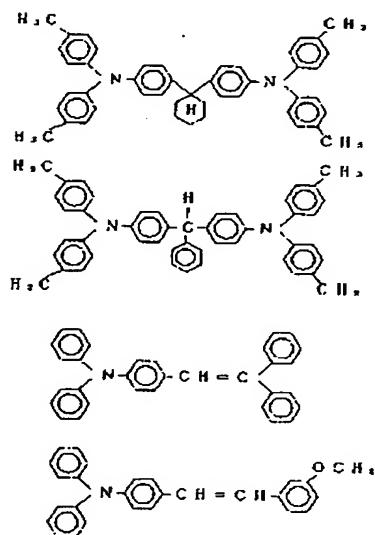
報、同 61-90353 号公報及び米国 許第

4127412 号明細書等に開示されているものである。それらの構を示せば次の如くである。



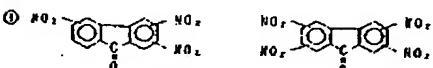
- 27 -

- 28 -



これらの正孔伝達化合物から正孔注入輸送層を構成するが、この正孔注入層は一層からなってもよく、あるいは上記一層と別個の化合物を用いた正孔注入輸送層を積層してもよい。

一方、電子注入輸送層(電子注入層)は電子を伝達する化合物よりなる。電子注入輸送層を形成する電子伝達化合物(電子注入材料)の特によい例には、



などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

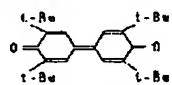
- 29 -

—622—

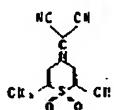
- 30 -

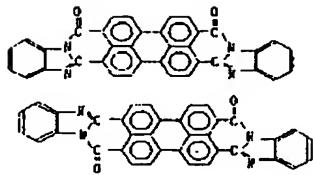
特開平 3-152897(9)

これらの正孔注入化合物から正孔注入導電層を形成するが、この正孔注入層は一層からなっても④特開昭57-149259号、同63-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、⑤Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988), p.601等に記載されている



などのジフェニルキノノ誘導体、

④ などのテオビランジオキシド誘導体、⑤J. J. APPL. Phys., 27, L 269 (1988)等に記載されている



で表わされる化合物、

⑥特開昭60-52657号、同51-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、⑦特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントラノン誘導体などをあげることができる。

以上の構成よりなる本発明の有機EL材料部は、直圧を加える場合、陽極を+、陰極を-の極性として、電圧5~40Vを印加すれば発光する。逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光しな

- 3 1 -

- 3 2 -

ラヒドロ-8-トリフォルメチルキノリジノ(9,9,9-トリメチルクマリン(クマリン153)等のクマリン色素が挙げられる。

青色から緑色にかけての波長の励起光を吸収し、橙色から赤色にかけての色へ変換する色素としてはオージシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチルリン)-4H-ビラン(DCM)等のシアニン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)-ビリジウム-バーコラレイト(ビリジン1)等のビリジン系色素、ローダミンB、ローダミン6G等のキサンテン系色素、他にオキサジン系が挙げられる。

この蛍光材料部は、上述に示すような蛍光色素を導入あるいはスパッタリング法で製膜された膜、適当な樹脂を結合性樹脂としてその中に分散させた膜等いずれの形態であってもよい。また有機EL材料部の電極間に蛍光材料部を存在させる場合は、蒸着法、スピンドルコート法などで製膜してもよい。膜厚はEJし励起光を充分に吸収し、並

い。また、交流や任意のパルス電圧を印加するこどりでも、この場合陽極に+、陰極に-のバイアスの状態のときのみ発光する。

本発明における有機EL材料部は上記のようにして得られる。

次いで本発明における蛍光材料部は、上記の有機EL材料部に存在する発光層からの発光を吸収して、波長変換できる発光色素を含有するものであればよい。

ここで、蛍光色素としては市販のレーザー色素等が好ましいが、固体状態(樹脂中の分散状態も含む)で強い蛍光性を有するものであれば、特に制限はない。

具体的には紫外光から青色に変化する色素としては、1,4-ビス(2-メチルスチリン)ベンゼン、トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン等のスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン等のクマリン系色素が挙げられる。

また、青色のEJ光を励起光として緑色に変換する場合は、2,3,5,6-1H,4H-テト

- 3 3 -

-623-

- 3 4 -

光を発生する構造を妨げるものでなければ制限はなく、通常位光色素により若干異なるが100nm～5μm程度が適当である。

ここで適当な樹脂を結合性樹脂としてその中に分散させた際、すなわち樹脂分散型の場合、蛍光色素の分散濃度は、蛍光の濃度増加を起こすことがなく、かつ励起光を充分吸収できる範囲であれば良い。蛍光色素の種類によるが、使用する結合樹脂に対して10⁻¹～10⁻⁴モル/g程度が適当である。

また、膜厚を調整することで、有機EL材料部の発光層から発光される励起光の透過強度を変化させることができる。膜厚を薄くすると蛍光材料部を通して見た光は、EL励起光の透過成分と蛍光成分が復元され白色光に近いものになる。膜厚を適当に調整すれば色度的に完全な白色光を得ることも可能である。

一方、膜厚を厚くするとEELI層の透過成分が少なくなり、蛍光成分のみの光を得ることが可能となる。以上のようにして、本発明の蛍光材料部を得る

特開平3-152897(10)

ことができる。

本発明のEELI素子は、上述の励起光を発光する有機EL材料部及び変換光を発光する蛍光材料部からなるものである。その構成は有機EL材料部で発光した励起光が遮断されず、効率良く蛍光材料部に吸収され、かつ蛍光材料部が発光した励起光が遮断されず、外部へ取り出せる構成である必要がある。そのためには、蛍光材料部は有機EL材料部の両電極間内部以外に存在させなければならない。具体的に例示すると次の如くである。

①蛍光材料部を有機EL材料部の透明電極あるいは透明電極上に積層する。例えば、波長変換蛍光材料部/透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極/支持基板、あるいは電極/発光層及び正孔、電子注入層/透明あるいは半透明電極/波長変換蛍光材料部/透明支持基板の構成のEELI素子が挙げられる。

②蛍光材料部を有機EL材料部と並列に構成する。例えば、電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極の構成の有機EL材料部の後に波長変換蛍光材

- 35 -

料部を置き、この両方を支持基板に存在させた素子が挙げられる。

③蛍光材料部は有機EL材料部の透明支持基板内に分散、あるいは透明支持基板上に分散させる。例えば、電極/発光層及び電子、正孔注入層/透明あるいは半透明電極/波長変換蛍光材料部が分散された支持基板、あるいは波長変換蛍光材料部/透明支持基板/透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極の構成のEELI素子が挙げられる。

④蛍光材料部は有機EL材料部の透明あるいは半透明電極内に、導電率、電子あるいは正孔の注入効率等を著しく低下させない範囲で分散させる。例えば、波長変換蛍光材料部が分散された透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極/支持基板、あるいは電極/発光層及び正孔、電子注入層/波長変換蛍光材料部が分散された透明あるいは半透明電極/透明支持基板の構成のEELI素子が挙げられる。なお、①および④の構成では蛍光材料部を容易に交換することができる

- 36 -

ものである。

以上の如く本発明のEELI素子の構成の様様が挙げられるが、これらの構成に特に制限されるものではない。

本発明において、有機EL材料部の発光材料と蛍光材料部の蛍光材料の組合せを変化させることにより、得られる可視光の色調を変化させることができる。

(実施例)

次に本発明を実施例よりさらに詳しく説明する。

実施例1

(1) 有機EL材料部の製造

2.5mm×7.5mm×1.1mmのガラス基板上に1T.Oを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした(MOVA型)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板オルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mgを入れ、また別の

- 37 -

-624-

- 38 -

特開平 3-152897(11)

モリブデン型ポートに 1.4-ビス(4-エチルスチリル)ベンゼン(PBSB)を 200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA入りの前記ポートを 215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度 0.1~0.3 nm/s で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 80 nm の正孔注入層を形成させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより PBSBを発光層として 80 nm 膜層蒸着した。蒸着条件はポート温度が 220~225℃で蒸着速度は 0.3~0.5 nm/s、基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール型のマスクを設置し、両基板ホールダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボンヒートを入れ、また異なるモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム 500mg 蒸着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してか

ら、インジウムを 0.03~0.08 nm/s の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを 1.7~2.8 nm/s の蒸着速度で蒸着し始めた。

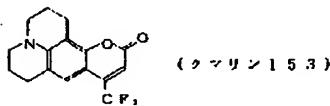
ポートの温度はインジウム、マグネシウムそれぞれ 800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属膜層を発光層の上に 150 nm 膜層蒸着し、対向電極とした。

この電子にそれぞれ TFT 電極を隔て、マグネシウム：インジウム電極を陰極として電圧 1.5 V を印加すると、電流が 1.0 mA/cm²程度流れ、青色発光を得た。ピーク波長は分光測定より 482 nm であった。発光輝度は 250 cd/m² であり、明所で充分光っているのが確認できた。

以上により青色のLED発光光源が作製できた。

(2) 長波長発光材料部の製造

- 39 -



まず上記の構造のクマリン 153 を 4 mg とボリメチルメタクリレート(PMMA) 1.2 g をジクロロメタン 11 mL に溶解し、クマリン 153 が分散された PMMA のジクロロメタン溶液を作製した。クマリンの分散濃度は対 PMMA 比 1.3 × 10⁻³ モル/L であった。

次によく洗浄された 2.5 cm × 7.5 cm × 1.1 cm の大きさのガラス基板上にこの溶液を 5 mL 滴下し、前面に展開した。これを大気中に一昼夜放置し自然乾燥した。

その後真空乾燥機で真空度 0.1 Torr、温度 50℃ の条件で 2 時間乾燥し残りのジクロロメタンを完全に除去した。その結果クマリン 153 が上記濃度分散された膜厚 60 nm の PMMA 膜層ができた。

- 40 -

(3) ELS 素子の発光測定

(1) で作製した PBSB を発光層とする ELS 素子は上記したように 1.5 V 印加時、250 cd/m² の青色発光を得た。発光色は色度的にも CIE 色度座標が x = 0.14, y = 0.20 で Blue であった。次に(2)で作製したクマリン 153 分散膜を ELS 素子の TFT 透明電極側に置き重ねて、クマリン 153 分散膜を通して同じく 1.5 V 印加時の発光を観測した。緑色で 200 cd/m² の発光が観測された。発光色は色度的にも CIE 色度座標が x = 0.17, y = 0.43 で Green であった。

このように波長変換発光材料であるクマリン分散膜を青い ELS 光の前に置くことにより容易に緑色の反応光が得られた。

実施例 2

(1) 有機 ELS 材料部の製造

実施例 1 と同様にして製造した。

(2) 長波長発光材料部の製造

- 41 -

-625-

- 42 -

特開平 3-152897(12)

その時の発光色のスペクトルのCIE色度座標は
 $x = 0.40$, $y = 0.58$ で色度的にはYellow Green
 であった。このように波長変換蛍光材料であるDCM分散膜を青いEJ光の前に置くことにより容易に黄緑色の変換光が得られた。

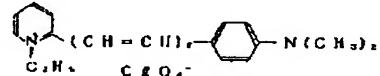
実施例3

(1) 有機EJ材料部の製造

実施例1と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

(ビリジン)の構造



実施例1と同様の方法で上記の構造のビリジン1を4mgとPMMA 1.2gをジクロロメタン10mlに溶解し、DCMのPMMA分散膜を作製した。DCMの分散濃度は対PMMA比 1.3×10^{-2} モル/mlであった。作製された分散膜の膜厚は8.0μmであった。

(3) EJ電子の発光測定
 (1)で作製したPESBを発光層とするEJ電子では上述の如く1.5V印加時、250cd/m²の発光を得た。発光色のCIE色度座標も $x = 0.14$, $y = 0.20$ で青色であった。

次に(2)で作製したDCM分散膜をEJ電子のITO透明電極側に置き重ねて、DCM分散膜を通して同じく1.5V印加時の発光を観測すると青緑色で輝度約12cd/m²が得られた。

- 43 -

は8.0μmであった。

(3) EJ電子の発光測定

(1)で作製したPESBを発光層とするEJ電子では上述したように1.5V印加時、250cd/m²の青色発光を得た。発光色は色度的にもCIE色度座標が $x = 0.15$, $y = 0.23$ で青色であった。

次に(2)で作製したビリジン1分散膜をEJ電子のITO透明電極側に置き重ねて、ビリジン1分散膜を通して同じく1.0V印加時の発光を観測すると白色で100cd/m²という結果が得られた。

その時の発光色のスペクトルのCIE色度座標は $x = 0.27$, $y = 0.37$ で色度的にはWhiteであった。このようにある種の色着の分散膜を用いると適当な膜厚、分散濃度を選べばEJの透過光と色着からの螢光が混ざった完全な白色の変換光が容易に得られることがわかった。

実施例4

(1) 有機EJ材料部の製造

2.5mm×7.5mm×1.1mmのガラス基板上にITO

- 44 -

Oを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものと透明支持基板とした(UV14型)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術開発)の基板ホールダーに固定し、セリブデン型の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mg入れ、また別のセリブデン型ポートにP-クオーターフェニル(PQP)を200mg入れて真空度を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚80nmの正孔注入層を形成させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空機より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりPQPを発光層として80nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が218℃で蒸着速度は0.3~0.5nm/s、基板温度は室温であった。

- 45 -

-626-

- 46 -

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1 cmを入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム 500 mg 装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧してから、インジウムを 0.03 ~ 0.08 nm/s の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを 1.7 ~ 2.8 nm/s の蒸着速度で蒸着始めた。

ポートの温度はインジウム、マグネシウムそれぞれ 800°C、500°C 程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電板を発光層の上に 150 nm 積層重ねし対向電極とした。

この素子 1 個にそれぞれ 1 TO 電極を隔離、マグネシウム：インジウム電極を陰極として直流 20 V を印加するとどちらも電流が 2.5 mA/cm² 程度流れ、近紫外端から可視光発色に及ぶ発光を得た。ピーク波長は分光測定より 420 nm であった。

- 47 -

20 V 印加時、背面明所可視の発光が得られた。その時の発光色は CIE 色度座標が $x = 0.14$, $y = 0.19$ となり色度的にも青色であった。

このように波長変換発光材料である OMSB 分散膜を近紫外線を含む ESI の前に置くと、蛍光材料が ESI を吸収して青色の蛍光を発し、結果的には空気中青色の蛍光光が得られることがわかった。

実施例 5

(1) 有機 ESI 装置部の製造

25 mm × 75 mm × 1.1 mm のガラス基板上に 1 TO を蒸着法にて 100 nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした (ROYA 型)。この透明支持基板を市販の蒸着装置 (日本真空技術製) の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートに N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミン (TPDA) を 200 mg 入れ、また別のモリブデン製ポートに 1, 4-ビス(2, 2-ジ-エトキシルビニル)ベンゼン (DTVB) を 200 mg 入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

- 49 -

特開平 3-152897(13)

た。発光強度はフォトダイオードの出力より 0.2 mW/cm² 程度であった。以上により近紫外端を発光する ESI 駆起光源が作製できた。

(2) 波長変換発光材料部の製造

実施例 1 と同様樹脂分散法で作製した。用いた色素は 1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン (OMSB) を用い、OMSB 4 mg と PMMA 1.2 g を 1:1 のジクロロメタンに溶解し、OMSB の PMMA 分散膜を作製した。

OMSB 分散濃度は PMMA に対して比 1:3 × 10⁻² モル/g であった。その結果できた分散膜は 50 nm であった。

(3) ESI 素子の発光測定

(1) で作製した PQQP を発光層とする ESI 素子は上述したように近紫外光を発光する (可視光でも発光) 駆起光源となっている。

発光色は色度的には CIE 色度座標が $x = 0.16$, $y = 0.05$ で Perpliab Blue であった。次に (2) で作製した OMSB 分散膜を ESI 素子の 1 TP 透明電極間に置き重ねて、OMSB 分散膜を通して

- 48 -

その後 TPDA 入りの前記ポートを 215 ~ 220°C まで加熱し、TPDA を蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/s で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 60 nm の正孔注入層を形成させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートより DTVB を発光層として 80 nm 積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が 257 ~ 258°C で蒸着速度は 0.1 ~ 0.3 nm/s。蒸着温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 1 cm を入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム 500 mg 装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧してから、インジウムを 0.03 ~ 0.08 nm/s の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを 1.7 ~ 2.8 nm/s の蒸着速度で蒸着し

- 627 -

- 50 -

特開平 3-152897(14)

始めた。

ポートの温度はインジカム、マグネシカムそれぞれ 800°C、500°C 程度であった。上記条件下でマグネシカムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に 150μm 厚に蒸着し対向電極とした。

この電子の ITO 電極を陽極、マグネシカム・インジウム電極を陰極として両方 15V を印加すると、どちらも電流が 2.8 mA/cm² 程度流れ、青色発光を得た。ピーク波長は分光測定より 486 nm であった。発光輝度は 210 cd/cm² であり、明所で充分光っているのが確認できた。

以上により青色(色度的には Blue Green)の ELSI 動起光源が作製できた。

(2) 波長変換光材料の製造

実施例 9 で作製したビリジン 1 の PMMA 分散膜を 5 枚重ねることにより、厚さ 4.00 μm のビリジン 1 PMMA 分散膜を作製した。

ビリジン 1 の分散濃度は、実施例 3 と同様に 1.0×10^{-4} モル/ℓ とした。

(3) ELSI 電子の発光測定

(1) で作製した PTVB を発光層とする ELSI 電子は上述したように 15V 印加時、210 cd/cm² の青色発光を得た。発光色の CIE 色度座標は $x = 0.15$ 、 $y = 0.28$ で Blue Green であった。

次に(2)で作製したビリジン 1 分散膜を ELSI 電子の ITO 透明電極間に置き重ねて、ビリジン 1 分散膜を通して 19.5V 印加時の発光を測定した。得られる光は明所可視オレンジ色であった。

この時の CIE 座標は $x = 0.54$ 、 $y = 0.45$ で Yellowish Orange であった。

このように波長変換光材料であるビリジン 1 分散膜の膜厚を厚くすることで ELSI の過渡成分を抑えて、得られる発光を発光が支配的なオレンジ色にできた。

実施例 6 反び 7

実施例 5(1) で作製した有機 ELSI 材料部の DTVB と実施例 1(2) で作製したクマリン 1 5S を用いて、発光測定を行った(実施例 6)。さらに実施例 5(1) で作製した有機 ELSI 材料部の DTVB

- 51 -

と実施例 2(2) で作製した DCM を用いて、発光測定を行った(実施例 7)。測定要領は実施例 1 と同様である。

結果を以下の表に示す。

波長変換前		波長変換後	
実施例 6	Blue Green 210 cd/m²	Green	170 cd/m²
実施例 7	Blue Green 210 cd/m²	Yellow	100 cd/m²
		Green	

表中には CIE 色度座標における発光色及び発光輝度を示す。

波長変換前は、蛍光材料を置き重ねしない状態の ELSI のみの光であり、波長変換後は、蛍光材料を置き重ねた状態の発光を示す。

実施例 8、9 及び 10

有機 ELSI 材料部の発光層として 1,4 ピス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施例 1(2) で作製したクマリン 1 5S を用いた場合(実施例 8)、有機 ELSI 材料部の発光層として 1,4 ピス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施

- 52 -

例 2(2) で作製した DCM を用いた場合(実施例 9)、有機 ELSI 材料部の発光層として 1,4 ピス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施例 3(2) で作製したビリジン 1 を用いた場合(実施例 10)の発光測定をそれぞれ行った。

測定は実施例 6 と同じであり、有機 ELSI 材料部の作製の方法は、実施例 1(1) の PBSB の場合と同様である。但し、PMSB の場合ポート温度を 230~240°C に設定し蒸着を行った。

結果を以下の表に示す。

波長変換前		波長変換後	
実施例 8	Blue Green 150 cd/m²	Green	120 cd/m²
実施例 9	Blue Green 150 cd/m²	Yellow Green	70 cd/m²
実施例 10	Blue Green 150 cd/m²	White	60 cd/m²

実施例 11、12 及び 13

有機 ELSI 材料部を発光層として、トランヌー 4,4'-ジフェニルスチルベン(DPS)を用い、登

- 53 -

- 628 -

- 54 -

特開平 3-152897(15)

光材料として実施例1(2)で作製したクマリン153を用いた場合(実施例11)、有機EL材料部を発光層として、トランスター4、4'-ジフェニルスチルベン(DPS)を用い、蛍光材料として実施例2(2)で作製したDCMを用いた場合(実施例12)、有機EL材料部を発光層として、トランスター4、4'-ジフェニルスチルベン(DPS)を用い、蛍光材料として実施例3(2)で作製したビリジン1を用いた場合(実施例13)の発光測定をそれぞれ行った。

測定要領は実施例6と同様であり、有機EL材料部の作製は、ポート温度が205~210°Cであること以外は実施例1(1)と同様であった。結果を次表に示す。

	波長変換部	波長変換部
実施例13	Blue 200 cd/m ²	Green 160 cd/m ²
実施例12	Blue 200 cd/m ²	Yellow Green 90 cd/m ²
実施例11	Blue 200 cd/m ²	White 80 cd/m ²

実施例14

(1) 有機EL材料部の製造

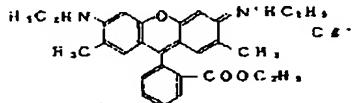
実施例5と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料1の製造

実施例5と同様な方法でさらに厚いビリジン1のPMMA分散膜を作製した。8枚重ねることにより、膜厚が600μm程度のビリジン1、PMMA分散膜を作製した。

(3) 波長変換蛍光材料2の製造

(ロードミン6G)



上記の構造のロードミン6G 6gとPMMA 1.2gを1:1のジクロロメタンに溶解し、実施例1(2)と同様キャスト法によりロードミン6G PMMA分散膜を作製した。ロードミン6Gの分散度は1.2×10⁻³モル/ミリリットルとした。

- 55 -

できるがったPMMA分散膜の厚さは100μm程度であった。

これを2枚重ねることにより膜厚200μmのロードミン6G PMMA分散膜を作製した。

(4) EL電子の製造

(1)で作製したDTVBを発光層とするEL電子は上述したように15V印加時、210cd/m²の青色発光を示した。発光色のCIE色度座標はx=0.15, y=0.20でBlue Greenであった。

次に(2)で作製したビリジン1分散膜と(3)で作製したロードミン6G分散膜をEL電子のITO透明電極間に重ねて、これら二つの分散膜を通して15V印加時の発光を観測した。明所可視赤色の発光であった。この時のCIE座標はx=0.62, y=0.37で色度的にはReddish Orangeであった。

ビリジン1のみの場合と比較し、より赤色化した。

以上のように蛍光材料は单一の有機色素ばかりでなく複数個用いても、その組み合わせにより変換

- 56 -

光の遮断性が向上することがわかった。

実施例15

(1) 有機EL材料部の製造

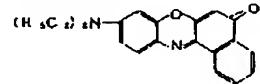
実施例1と同様な方法により(1)、4-ビス(2-フェニル、-2-ピートリルビニル)ベンゼン(PTVB)を発光層、TPDAを正孔注入層とする後層型EL電子部を作製した。PTVB蒸着時のポート温度が200°Cであった以外は実施例1と同様に作製した。

できあがったEL電子部の発光は青色でピーク波長が485nmであった。

両電極間に20V印加すると90mA/cm²の電流が流れ、発光輝度500cd/m²を得た。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

(フェノキサゾン9)



上記の如き構造のフェノキサゾン9を4gとPMMA 1.2gをジクロロメタン1Lに溶解し、

- 57 -

-629-

- 58 -

特開平 3-152897(16)

実施例1(2)と同様キャスト法によりフェノキサゾン9 PMMA分散膜を作製した。フェノキサゾン9の分散濃度は、 1.3×10^{-2} モル/とであった。

できあがったPMMA分散膜の厚さは、80 μm 程度であった。

これを3枚重ねることにより膜厚240 μm のフェノキサゾン9 PMMA分散膜を作製した。

(3) EJ素子の発光測定

(1)で作製したPTV6を発光層とするEJ素子の発光色はCIE色度座標は $x=0.15$, $y=0.25$ で色度的にはGreenish Blueであった。

これに(2)で作製したフェノキサゾン分散膜と実施例3の(2)の要領で作製したビリジン1のPMMA分散膜(膜厚240 μm)をITO透明電極に重ねて、これら二つの分散膜を重ねて15V印加時の発光を観測した。明暗所可視赤色の発光を得た。

この時のCIE色度座標は $x=0.60$, $y=0.31$ で色度的に赤であった。

このようにフェノキサゾン、ビリジンという二つの蛍光材料を用いることにより、色度的にGreenish Blueの光がEJではなかなか得にくい赤色に容易に変換することができた。

実施例16

(1) 有機EJ材料部の製造

実施例15(1)と同様にして製造した。

(2) 改良変換並光材料部の製造

実施例15(2)と同様にして製造した。

(3) EJ素子の発光測定

(1)で作製したPTV6を発光層とするEJ素子の発光色はCIE色度座標は $x=0.15$, $y=0.25$ で色度的にはGreenish Blueであった。

これに(2)で作製したフェノキサゾン分散膜とさらにカラーフィルター Y52 (BOYA製)をITO透明電極に重ねて、これらを重ねて15V印加時の発光を観測した。明暗所可視赤色の発光を得た。

この時のCIE色度座標は $x=0.62$, $y=0.33$ で色度的に赤であった。

- 59 -

- 60 -

このようにフェノキサゾン蛍光材料とカラーフィルターの組合せにより、色度的にGreenish Blueの光がEJではなかなか得にくい赤色光に容易に変換することができた。

〔発明の効果〕

以上のように、本発明のEJ素子は変換光の吸長範囲が広く、有機EJ素子と蛍光材料の組み合せにより、青、緑、赤の三原色が表現可能である。したがって、フルカラー表示が可能である。

さらに蛍光材料部の膜厚、蛍光材料の分散濃度等を変化させることによりEJ透過光と蛍光が混合され、白色の表現も可能であり、白色発光素子としても利用できる。

また、EJ素子の蛍光材料部を着脱可能な構造とすることができ、蛍光材料部を変換することにより発光波長を容易に変化させる事が可能である。

したがって、本発明のEJ素子は種々の表示材料として幅広く利用することができる。

- 61 -

—630—

特開平3-152897

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成8年(1996)12月13日

【公開番号】特開平3-152897
 【公開日】平成3年(1991)6月28日
 【年通号数】公開特許公報3-1529
 【出願番号】特願平1-289907
 【国際特許分類第6版】

H05B 33/14

C09K 11/06

【F1】

H05B 33/14	6929-3K
C09K 11/06	Z 9280-4H

手 約 算 正 書

平成7年10月27日

特許庁長官 聲

1. 事件の登録

平成1年特許公報289907号

2. 増正をする者

事件との関係 特許出願人

株式会社

3. 代理人

品番 東京都渋谷区虎ノ門5丁目3番2号神谷町アネックス4階

氏名 (7813) 斎藤 大介

電話 (3459) 1291番

4. 増正の対象

明細書の特許請求の範囲及び図面図の説明の詳細な説明の範

5. 増正の内容

(1) 特許請求の範囲を、別紙1のとおり修正する。

(2) 明細書第2頁第15行目、同2頁第18行目に於て、「青色」との記載を、「青緑色」との記載に修正する。

(3) 明細書第7頁第15行目に於て、「紫外～青色」との記載を、「青色～青緑色」との記載に修正する。

以 上

【別紙1】

2. 特許請求の範囲

(1) 青色発光あるいは青緑色発光をする有機エレクトロルミネッセンス材料部及び有機エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し青緑色から青色までの可視光の発光を発光する若光が有機部を有するエレクトロルミネッセンス素子。

(2) 青光材料部が複数の有光材料からなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(3) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び供光材料部を被覆してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(4) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び供光材料部を積層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。